@公開特許公報(A)

昭60-125807

@Int_CI,4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985)7月5日

G 02 B D 01 F 6/10

8/08 8/10 H-7370-2H 6791-4L 6791-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

69発明の名称

79代 理

低損失光伝送機維

12158-234860 创特 至 昭58(1983)12月12日

光黑

治 伊発 明 垃 上 丸 H 明 砂発 信 古 田 元 四発 文 田 村 俊 眀 者 住友化学工業株式会社 ①出 類

弁理士 賭石

高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

大阪市東区北浜5丁目15番地

外1名

- 1. 発明の名称 低損失光伝送礦雜
- 特許請求の範囲
 - (1) エステル部分に炭素数 8 ~ 2 0 個の崩環式 **炭化水素蓋を有するメタクリル酸エステル5** ~40宝量%を含有する重水素化メタクリル 酸メチルを主体とする重合体を芯成分とし、 放芯成分よりも少なくとも 8 % 小さい屈折率 を有する透明革合体をさや成分とすることを 特徴とする耐熱性、耐湿性と可撓性にすぐれ た低損失光伝送福祉。
 - (2) エステル部分に炭素数8~20個の脂環式 炭化水緊塞を有するメタクリル酸エステルが メタ_クリル酸ポルニル、メダクリル酸フェン チル、メタクリル酸ームーメンチル、メタク りル酸アダマンチル又はメタクリル酸シメチ ルアダマンチルである特許請求の範囲第1項 に記載の光伝送機能。
 - (B) 嵐水紫化メタクリル酸メチルがメタクリル

酸メチルーdg、メタクリル酸メチルーdgであ る特許請求の範囲第1項に配数の低損失光伝

芯成分よりも少なくとも8%小さい屈折率 を有する透明置合体がピニリデンフルオライ ーチトラフルオロエチレン共重合体、トリ フルオロエチレンービニリデンフルオライド 共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラ コルオロエチレンーヘキサフルオロプロペン 共黨合体、ビニリデンフルオライドーヘキサ フルオロプロペン共軍合体、ビニリデンフル オライドーペンタフルオロプロペン共国合体、 ピニリデンフルオライドークロロトリフルオ ロエチレン共冝合体、メタクリル酸 2,2,2 ートリフルオロエチル重合体、メタクリル酸 1.1,1,8.8.8 - ヘキサフルオロー 2 ープ ロピル盆合体、メタクリル酸1.1ージエチ - 2 , 2 , 8 , 4 , 4 , 4 - ヘキサフルオロー 1 ープチル重合体、メタクリル酸1ープロピル - 2 . 2 . 8 . 4 . 4 . 4 ーヘキサフルオロー1 ー

ブチル宜合体、メタクリル酸1、1-シメチルー8ートリフルオロメチルー2、2、4、4、4、4ーペンタフルオロブチル宜合体、メタクリル酸2ートリフルオロメチルー2、8、8、8ーテトラフルオロブロビル宣合体、メタクリル酸1、1ージメチルー2、2、8、8ーテトラフルオロブロビル 蔵合体、メタクリル酸2ートリフルオロダー 体である特許 譲収の発出 は、2000年に 1項に配数の光伝 送組 紙。

8. 発明の詳細な説明

本発明は芯一さや構造から成る低損失光伝送級維に関する。

光伝送線維は、従来ガラス系材料を基本として製造され、光信号伝送媒体として、機器関や機器内の計廻制御用、データ伝送用あるいは医療用、装飾用や画像伝送用として広く利用されている。しかし、ガラス系材料を基材とした光伝送線輸は、内径の細い線線にしないと可挽性に乏しい欠点があり、又、断線しやすいこと、

酸メチルや、ポリスチレンが注目される材料である(例えば、特公昭48-8978号公報、 特公昭58-21660号公報)。

しかし、とのようなブラスチックの光伝送網 維は位度の上昇と共に伝送損失の低下があり、 その低下値が大きく、光信号媒体としての信頼 に欠ける場合があった。また耐熱性に欠点があ り、移動体、たとえば、自動車、列車、船舶、 航空機またはロボットなどへ適用する場合には 用途や適用個所に制限が生ずる。ポリメタクリ ル酸メチルやポリスチレンの使用可能な上級扱 度は約80℃であり、それ以上の磁度では熱収 縮が大きくなったり、変形したり、ミクロ構造 上のゆらぎが生じて、光伝送繊維としての機能 を果さなくなるなどの欠点を有し、又、一旦 80℃以上の温度条件下で使用されると常線に もどしても光伝送損失が大きくなり、再び使用 することが出来なくなるなど狭い温度領域でし か使用出来ないという欠点を有し、耐熱性にす ぐれたプラスチック光伝送網維の開発がのぞま

比重が大きいこと、コネクターを含めて高価で あることなどの理由から、最近これをブラスチ ックで作る試みが個々提案されている。

光透過性の高いプラスチックとしては無定形 の材料が好ましく、工業的にはポリメタクリル

れていた。

それは耐熱性と可撓性について脚足すべきものであったが、可視光域から近赤外域の広い範囲にわたり導光性をさらに低損失化することについては、なお検討の余地が残されていた。

プラスチックを芯材とする光伝送繊維の光伝 差損失の要因は重合体を構成する炭素 - 水素間 の赤外吸収扱動の再周波に超因する。たとえば、 脂肪族炭素に結合する水素の炭素 - 水素赤外提 動の7倍音が560 nmに、6倍音が645 nmに、 5倍音が760 nmにあらわれる。また、芳香族 炭素に結合する水業の炭素・水素赤外吸収撮動 の7倍音が波長580 nm に、6倍音が610 nm に、 5 倍資が 7 1 0 am に現われる。これらの殴 収のすそのために、いわゆる抵失の窓における 光伝送損失が大きくなる。そのために、水菜を 重水素に懺換し、0~日の吸収振動を消失させ る方法が考えられている。すなわち、U-D間 の赤外吸収摄動はCー旦間のそれに比べ着しく 長波長側ヘシフトし、例えば可視光域~近赤外 光嬢において生ずる赤外吸収級助の 5 倍音は上 述のU-H間の赤外吸収振動に比べU-D間で は280nm前後の長波提佩にあらわれる。この ような方法で炭素・水素の吸収振動を小さくあ るいは無くすることによって低損失の光伝送線 継を製造しょうとする方法はすでに提案されて いる。例えば、メタクリル酸メチルの水紫を監 水景化した重合体(特開昭 5 4 ~ 6 5 5 5 6 9公 親)やスチレンの水素を重水素化した重合体

(特明昭 5 7 - 81204 号公報)を拡成分とした だ出版 数離がある。しかしながら、上述した ごとくこのような光伝 送級船は 副熱性に欠点があり、用途や適用側所に制限が生じ、表育して、選別では、また、選別では、なり、のでは、なり、のでは、ないのでは、ないのでは、というないのでは、というないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないのでは、ないの光伝 といった。

本発明者らは耐熱性、低吸湿性と可撓性にすぐれ、かつ、可視光域から近赤外光域の広い範囲にわたり低い導光損失を示す光伝送性にすぐれたプラスチック光伝送線線の開発を鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本第明は、エステル部分が炭素数 8 ~ 2 0 個の脂環式炭化水素基を有するメタクリ

ル酸エステル 5 ~ 4 0 %を含有する電水素化メタクリル酸メテルを主体とする電合体を芯成分とし、 数芯成分よりも少なくとも 8 %小さい配 折率を有する透明重合体をさや成分とすることを特徴とする耐熱性、 配温性と可撓性にすぐれた低損失光伝送線線を提供するものである。

本発明において芯成分に使用されるエステル

部分が炭素数 8 ~ 2 0 の脂類式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルは、メタクリル酸あるいはその酸塩化物を、式 BUE の脂環式炭化水素・モノオールでエステル化することによってつくられる。

とれちょタクリル酸エステルの中で特に好選 には、メタクリル酸ポルニル、メタクリル酸フ ェンチル、メタクリル酸ーとーメンチル、メタ クリル酸アダマンチル、メタクリル酸ジメチル アダマンチルなどをあげることができる。

闘弾式炭化水業基に設定する理由は芳香族炭化水業基の場合、光伝送線維の導光損失が大きく、光信号伝送媒体としての用途に飼限が生じるためである。

炭素数 8 以上の閻瑕式炭化水繁基のうち、とくに好適には炭素数 1.0 以上の閻瑕式炭化水繁 基の場合が配熱性向上の寄与率が高い。

炭素数で以下の脂漿式炭化水緊塞を有するメ タクリル酸エステルを使用する場合は耐熱性が

■水素化アクリル酸アルキルを含有させることも出来る。耐熱性を保持するためにはこれらの 共型合成分は必要な最少量とし、好ましくは、 5 %以下に散定することが選ましい。 重水素化 メタクリル酸メチルには d₂ ~ d₂ 一体まである が飲中 d₂、 d₂ 一体が好ましい。

一方、本発明を構成する他の重要な姿素であるさや成分としては、芯成分よりも少ななも8%小さい屈折率を有する透明樹脂、又は非本の短が用いられる。屈折率の差が制合がよりなりによる光の反射剤合が小さくなり導光損失が大きくなる。具体的な屈折でなり、質光質に近い重合体で、かつ、前配芯成分との接着性が良好なものが領ましい。

好ましい透明樹脂としては、 弗莱樹脂および 熱可酸性弗素ゴムが挙げられる。 弗柔樹脂と し ては、 例えば、 ビニルフルオライド、 ビニリデ ンフルオライド、 トリフルオロエチレン、 テト ラフルオロエチレン、 ヘキサフルオロプロペン、 向上しない。又、 炭素数 8 以上の場合でも直鎖 状炭化水茶基、 たとえば、メタクリル酸ローオ クチルやメタクリル酸ロードデシルなどのメタ クリル酸エステルは耐熱性向上に寄与しない。 炭素数が約 2 0 までの脂類式炭化水素がのでま しくそれより大きくなると重合体の機械的強度 がいちじるしく低下する傾向にある。

これらのメタクリル酸エステルを 5 % より少なく合有する 選水 業化メタクリル酸メテルを主体とする 恋成分に おいては、可撓性はすぐれているが、 耐熱性の 向上に 寄与する ことが少なく、4 0 % より多く合有する 恋成分においては 耐熱性にすぐれているが、 実用上、可撓性が 不十分であり、 好ましくない。

本発明のエステル部分に炭素数 8 ~ 2 0 個の 脂類式炭化水素基を有するメタクリル酸エステ ル 5 ~ 4 0 %を含有する 夏水素化メタクリル酸 メチルを主体とする 国合体には炭素数 1 ~ 4 の アルキル基を有する アクリル酸アルキル成分を 共武合によって含有させることができる。また、

また、これらの合弗素樹脂としては無水マレイン酸を含有するメタクリル酸フルオロアルキルを主体とする重合体、エステル部分に炭素数8~20個の脂珠式炭化水素基を有するメタクリル酸エステルを含有するメタクリル酸フルオロアルキルを主体とする重合体なども含む。

また熱可認性弗索ゴムは分子内に弗索ゴム相からなるソフトセグメントと弗索樹設相からなるハードセグメントを有し、常温において弗索機能相で物理的な架橋がおこなわれてゴム学性を有し、融点以上の高温では熱可認性プラスチックと同様な挙動を有するものである。

ツァトセグメントをなす弗緊ゴム相としては、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比45~90:5~60:0~86) ポリマーおよびパーフルオロエチレンプデトラフルオロエチレンフルオライド(モル比15~76:0~85:0~85) ポリマーから避択された分子数80.000~1.200.000の那緊が出る10~95部とハードセグメントをなす弗緊挺闘相としてはビニリデンフルオライドノテトラフルオロエチレン(モル比40~60:60

また好ましい那緊ゴムとしては、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロブロペン共復合体、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロペン共富合体、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン共宜合体、などをあげることができる。ことに好選にはビニリデンフルオライドーヘキサフルオロブロペン共竄

本発明の芯成分重合体は、懸濁重合法および塊状重合法など従来の公知の方法で製造することができる。ただし懸濁重合法においては、多重の水を使用するため、その中に含まれる異物が重合体中に混入しやすく、又、その脱水工程においても異物が混入する可能性があるので、

必要ならば、濾過法によりゴミなどの異物を除せての方は、は合する。さらに選ましい下で連続をしては、まず芯成分の置合体を高温度下で連続を大口、 は、まず芯はが の 2 年程で表 が 2 年程で 3 年程で 2 年程で 2 年程で 3 年程で

计蒸留这

上配各重合において用いられるラジカル重合 開始 和としては、 例えば、 2 ・ 2'ーアゾビス (イソブチロニトリル)、 1 ・ 1'ーアゾビス (シクロヘキサンカルポニトリル)、 2 ・ 2'ー アゾビス(2 ・ 4 ー ジメチルパレロニトリル)、 アゾビスイソブタノールジアセテート、アゾー tort ーブタン等のアゾ化合物ならびに ジー tert ーブチルパーオキサイド、 ジクミルパーオキサ イド、メチルエチルケトンパーオキサイド、 ジ - tert - ブチルパーフタレート、ジー tert - ブ チルパーアセチート、ジー tert - アミルパーオ キサイド等の有機温酸化物があげられる。これ 6. 宣合開始剤の添加割合は、単無体に対して 0. 0 0 1 ~ 1 モル%であるのが好ましい。

又、重合系中には分子量を制御するために連 袋移動剤として test ーブチル、ローブチル、ロ ーオクチル、及びロードデシルメルカプタン等 が、単量体に対して約1モル%以下添加される。

一方、さや成分重合体の製造法は、従来の公 知の方法で行なうことができる。さや成分重合 体の場合は、芯成分重合体の場合ほど製造法に よる光伝送性への影響は駆められないので、特 にゴミなどの異物が混入しないようにして、さ らに必要ならば連過法などによりゴミなどの、 異物を除去して、さや成分重合体の製造をおこ なうのがよい。

本成分とさや成分の割合は重量比で約70: 80~98:2であり、好ましくは約80:20 ~95:6である。また、芯ーさや構造からな る光伝送機能の外径は約 0.15 ~ 1.5 m であり、 好ましくは約 0.20 ~ 1.0 m である。

次に本発明を実施例により更に併細に説明するが本発明はこれによってなんら限定されるべきものではない。

また、可撓性の脚定は、外径のことなる数種の棒に光伝送繊維を巻きつけて、折れはじめる 半径(r)を求めた。したがって、この r の値が小 さい程可撓性が大であることを示す。 実施例 1

なお、奥趣例中の事光損失の脚定にはハロゲンタングステンランプを光線とする回折格子分光器を用い、650mmの波長における被剛定光伝送観雑の出力強度をシリコンフォトダイオードで読みとった。繊維長L(Km)の異なる光伝送観維の入口および出口での光の強さをそれぞれ Io、I とし、次式により導光損失々を求めた。

$$a (dB/K_m) = \frac{10}{L} \log (\frac{I}{I_0})$$

この式においてα値が小さいほど光伝送性はす ぐれていることを示している。

耐熱性試験は得られた光伝送線線を所定時間加熱したのち、初期と加熱後の導光損失を御定し比較することによりおこなった。

耐湿性試験は得られた光伝送線維を、所定の 温湿度条件に設定した恒温槽に静置し、24時 間経温後に取り出し、初期と取出し後の導光損 失を測定し比較することによりおこなった。な お測定は80分以内に行った。

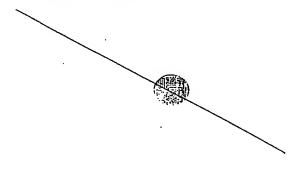
ルの中心より直径 1 mm のストランド状の鉄道 合体を芯成分として吐出しながら、これにメ タクリル酸 2 ートリフルオロメチルー 8.8. 8ートリフルオロプロピルー無水マレイン酸 ーアクリル酸メチル共置合体(共竄合体組成 ;75:20:5(%))、屈折率1.40、 [7] クロロホルム、25°C; 0.70)をさや 成分として密顧被覆し、芯ーさや構造のスト ランドを得た。芯ーさや重合体の配合比は 9 0 : 1 0 に 設定した。 2 5 ℃ に おける 導光 損失を脚定したところ、650 mm,840 mm においてそれぞれ9 0 dB/km 、1 1 0 dB/km であった。との光伝送線雑を110℃で6時 間熱処理したのち、導光損失を再測定した結 果は、650 nm.840 nm において、それぞ 190 dB/km, 120 dB/km. cab, to1 た耐熱性を示した。可撓性を測定したととろ ェニ5mまで曲げるととができた。また、50 ℃、相対温度90%における耐温性試験後の 導光損失を測定した結果、650 nm、840

nmにおいてそれぞれ 1 0 0 dB/kom、 1 8 0 dB/km であった。

奥施例2~7

第1 委に示す芯成分直合体およびさや成分 重合体を用い、実施例 1 と阿様の操作により、 光伝送繊維(0.85~0.75 m Ø)を得た。 得られた光伝送繊維の導光損失、耐熱性およ び可換性を実施例 1 と同様にして測定した結 集を第1表に示す。

第1表に示すでとく、いずれも優れた特性を 有する光伝送線線であった。



第 1 表

爽趣例	芯 成 分 贯 合 体		さや成分宣合体		導光振失 (dB/		Ku)	可挽性
	*) 成分単盤体及び組成(異量%)	DOWNA DE	成分単量体及び組成(重量%)	超折率 (20°C)	3 8	加熱処理後	耐湿性 (90%以上) 840nm	1
		C. 22.C			650nm 84			
2	メタクリル俄フエンチル:重水菜化メ タクリル俄メチル:アクリル俄メチル =15:88:2	0.9 6 1.4	ビニリデンフルオライド:テトラフ ルオロエチレン=80:20	1.4 1	100 1	20 110 (120C 6時間	180	15
. 8	メタクリル俊アダマンチル: 国水 気化 メタクリル健メチル:アクリル健プチ ル=5:9 8:2	0.7 0 1.5	ビニリデンフルオライド:テトラフ ルオロエチレン:ヘキサフルオロブ ロベン=60:86:5	1.88	70	30 120 (110℃)	220	5
4	メタクリル便と一メンチル:選が祭化 メタクリル健メチル:アクリル健メチ ルー40:58:2	0.80 1.4	ビニリデンフルオライドーへキサフ ルオロプロペン共配合体(ダイエルG 501、ダイキン工業物 社製発案ゴ 人 酢酸エチル20%密板として被覆)	1.8 6	150 21	0 150 (120°C)	210	100
6	メタクリル酸と一メンチル: 国水素化 メタクリル酸メチル:アクリル酸エチ ルー25:78:2	0.6 5 1.5	熱可型性 ファ緊ゴム (ダイエルサ 0 ーモブラスチックTー580、ダイ キン工業別社製)	1.89	90 1	20 90(24時期)	120	1 5
6	メタクリル酸アダマンチル: 国水菜化 メタクリル酸メチルー d ₈ :アクリル 酸メチルー 5:9 8: 2	0.9 0 1.5	ビニリデンフルオライド:テトラフ ルオロエチレン=80:20	1.4 1	75	90 90 (24時間	270	1 5
7	メタクリル酸ポルニル: 重水素化 メタ クリル酸メチル:アクリル酸メチル ニ 10:80:5	0.70 1.4	メタクリル酸ボルニル:メタクリル 酸 I ープロピルー2.2.8.4.4.4 ーペキサフルオロー1ープテル:ア クリル酸メチル20:77:8	1.48	75	90 80(1000	210	

^{*)} 重水素化メタクリル酸メテル:実施例 6 以外はすべてーd ® を使用

比較粥1

実施例1と同様の操作により、芯成分とし でメタクリル酸ポルニル1%、**重水素化**メタ クリル酸メチルー da、8 6 %、アクリル酸メ チル8%からなる単量体混合物から芯成分重 合体を得たのち、実施例1と同様の重合体を さや成分として同様の操作により啓願妨系し、 芯ーさや構造を有する直径約0.85mの光伝 送繍雑を得た。可撓性を測定したところ。 5 mまで曲げることができた。 6 6 0 nm の波長 に対して 2 5 ℃における 導光損失を 脚定した ところ 6 0 dB/km であった。これを 1 1 0 ℃ で1時間加熱処理したととろ、1000dB/km 以上の導光損失を示した。可撓性も劣ってい た。相対温度90%の条件下で耐湿性試験を 奥施後、導光損失を測定した結果、840 nm において 7 5 0 dB/km を示し、導光損失がい ちじるしく増大することが示された。

また芯成分としてメタクリル酸ペンジルお よびメタクリル酸ーエーオクチルからなる置 合体を用いてえた光伝送線総も100℃、2時間熱処理後はいずれも1000′dB/km以上の伝送損失を示した。

比較例 2

実施例1と同様の操作により、芯成分として重水薬化メタクリル酸メチル 9 7 %、アクリル酸メチル 9 7 %、アクリル酸メチル 8 % からなる単量体混合物から芯成分型合体を得たのち、実施例1と同様の操作により形酸紡糸し、芯ーさや構造を有する直径 0.8 5 mの光伝送繊維をえた。可挽性を飼定したところ 5 mm まで曲げることができた。

650 nm , 850 nm の放長における導光 損失を測定したところ、それぞれ 80 dB/Ma および 90 dB/Maであった。これを 100 °C、 1時間加熱処理したところ、650 mmにおい で1000 dB/Ma以上の導光損失を示した。 さらに相対過度 70%の条件下で耐湿性試験 をおこなったところ、840 nmにおいて550 dB/Maを示し導光損失がいちじるしく増大することが示された。

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:				
☐ BLACK BORDERS				
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES				
☐ FADED TEXT OR DRAWING				
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING				
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES				
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS				
GRAY SCALE DOCUMENTS				
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT				
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY				
OTHER:				

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.